

ALPHA-OLEFIN OLIGOMER COMPOSITION

Publication number: JP7118173

Publication date: 1995-05-09

Inventor: KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI;
KATSUKI SHUNJI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- **international:** B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/02;
C08F4/69; C08F4/78; C08F10/00; C07B61/00;
B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00;
C08F4/00; C08F10/00; C07B61/00; (IPC1-7):
C07B61/00; C07C11/02; B01J31/14; C07C2/30;
C08F4/78; C08F10/00

- **European:**

Application number: JP19930290054 19931026

Priority number(s): JP19930290054 19931026

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7118173

PURPOSE: To provide an alpha-olefin oligomer composition obtained by the oligomerization reaction of an alpha-olefin, rich in polymers having carbon number of 4-8 and, accordingly, giving little load on fractional process and advantageously usable as various kinds of industrial raw materials.

CONSTITUTION: This alpha-olefin oligomer composition is produced by the oligomerization reaction of an alpha-olefin and contains >=90wt.% of polymers containing 4-8 carbon atoms and <=10wt.% of polymers having carbon number of >=10. Preferably, the composition contains >=90wt.% of 1-hexene.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118173

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/02		9280-4H		
B 0 1 J 31/14	X	8017-4G		
C 0 7 C 2/30				
C 0 8 F 4/78	MF G			
10/00				

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-290054	(71)出願人	000005988 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成5年(1993)10月26日	(72)発明者	川島 理一郎 岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成 株式会社水島工場内
		(72)発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成 株式会社水島工場内
		(72)発明者	香月 俊二 岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化成 株式会社水島工場内
		(74)代理人	丸理士 岡田 敦彦

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体組成物

(57)【要約】

【目的】 α -オレフィンの低重合反応によって得られた反応生成組成物であって、4~8の炭素数を有する重合体に富み、従って、分離工程の負荷が小さいため、工業的に有利に各種の原料に供することが出来る α -オレフィン低重合体組成物を提供する。

【構成】 α -オレフィンの低重合反応によって得られた反応生成組成物であって、4~8の炭素数を有する重合体の含有量が90重量%以上で且つ10以上の炭素数を有する重合体の含有量が10重量%以下である。そして、好ましくは、1-ヘキセンの含有量が90重量%以上である

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -オレフィンの低重合反応によって得られた反応生成組成物であって、4~8の炭素数を有する重合体の含有量が90重量%以上で且つ10以上の炭素数を有する重合体の含有量が10重量%以下であることを特徴とする α -オレフィン低重合体組成物。

【請求項2】 1-ヘキセンの含有量が85重量%以上である請求項1に記載の α -オレフィン低重合体組成物。

【請求項3】 少なくともクロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用した低重合反応によって得られた請求項1又は2に記載の α -オレフィン低重合体組成物。

【請求項4】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる低重合反応によって得られた請求項3に記載の α -オレフィン低重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 α -オレフィン低重合体組成物に関するものであり、詳しくは、 α -オレフィンの低重合反応によって得られた反応生成組成物であって、4~8の炭素数を有する重合体に富み、従って、分留工程の負荷が大きいため、工業的有利に各種の原料に供することができる α -オレフィン低重合体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、 α -オレフィンの低重合反応により、各種の原料として有用な α -オレフィン低重合体が得られている。例えば、エチレンの低重合反応によって1-ヘキセンを含有する α -オレフィン低重合体組成物が得られる。そして、斯かる α -オレフィン低重合体組成物から蒸留により回収される1-ヘキセンは、線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)等の有用なポリマーの原料モノマーとして利用される。

【0003】また、炭素数8の1-ブテンやブタン、炭素数8のオクタエンやオクタン等は、例えば、硫化水素を付加させた後重化することにより、スルボン酸剤に変換することが出来、その塩類は、界面活性剤として有用である。特に、1-ヘキセンは、ポリマーの原料モノマーとしての需要が増大している。従って、 α -オレフィンの低重合反応によって得られる反応生成組成物として、4~8の炭素数を有する重合体の含有量が90重量%以上の組成物は、その工業的利用価値が大であり、就中、1-ヘキセンの含有量が90重量%である組成物の工業的価値は顯著である。

【0004】一方、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合せから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-1870

50 7号公報には、一般式 MXn で表され、クロムを含むVI族の遷移金属化合物(M)とボリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(X)から成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0005】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

【0006】ところが、従来公知の方法によって得られる反応生成組成物は、4~8の炭素数を有する重合体の含有量が75重量%以下であり、その他の各炭素数の重合体を含有している。例えば、4の炭素数を有する重合体について「C4」の記号で表せば、本発明者の追試によって確認された典型的な組成の一例は、C4:19%、C6:40%、C8:16%、C10:13%、C12:7%、C14:3%、C16:1%、C18:1%である。なお、大部分の各重合体は、 α -オレフィンである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の様な反応生成組成物の場合、沸点が近似するために相互の分離が困難な構成成分を多数含有するため、また、4~8の炭素数を有する重合体の含有量が少ないため、分留操作が困難であるばかりか、分留工程の負荷が大きいと言う問題がある。

【0008】本発明は、上記実情に鑑みされたものであり、その目的は、 α -オレフィンの低重合反応によって得られた反応生成組成物であって、4~8の炭素数を有する重合体に富み、従って、分留工程の負荷が大きいため、工業的有利に各種の原料に供することができる α -オレフィン低重合体組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく観察検討を重ねた結果、特定のクロム系触媒の使用により、 α -オレフィンの低重合反応、特に、エチレンの三量化を主体とする低重合反応が選択的に進行し、4~8の炭素数を有する重合体に富んだ新規な反応生成組成物が得られるとの知見を得た。

【0010】本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、 α -オレフィンの低重合反応によって得られた反応生成組成物であって、4~8の炭素数を有する重合体の含有量が90重量%以上で且つ10以上の炭素数を有する重合体の含有量が10重量%以下であることを特徴とする α -オレフィン低重合体組成物に存する。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の α -オレフィン低重合体組成物の製造方法について説明する。本発明の α -オレフィン低重合体組成物は、 α -オレフィンの低重合反応によって得られた反応

生成組成物である。そして、 α -オレフィンの低重合反応は、例えば、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用して行なうことが出来る。

【0012】クロム化合物は、一般式 C_xX_n で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1～6の整数を表し、そして、nが2以上の場合は、Xは同一または相互に異なつていてもよい。クロムの係数は0ないし6であり、上記の式の中のnとしては2以上が好ましい。

【0013】有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などの堿基性成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0014】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 β -ジケトナート塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブロトキシド、クロム(III)アセチルアセチトナート、クロム(III)トリフルオロカルボセチルアセチトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセチトナート、クロム(III)(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCH}_2\text{Ph})_3$ （但し、ここでPhはフェニル基を示す。）、クロム(II)アセチート、クロム(III)アセチート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0015】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る成錠体を好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0016】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ビリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ビロリドン等が挙げられる。

【0017】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセチート、メチルアセチート、テ

トラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0018】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフルオロアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリピチルフォスファインオキシド、トリエチルフォスファン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、オオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0019】従って、クロム化合物と電子供与体から成る成錠体としては、ハロゲン化クロムのエーテル錠体、エスチル錠体、ケトン錠体、アルデヒド錠体、アルコール錠体、アミン錠体、ニトリル錠体、ホスフィン錠体、チオエーテル錠体などが挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(1-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(1-\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPH}_3$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2[\text{CH}_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0020】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムの β -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、 β -ケトカルボン酸塩、アミド錠体、カルボニル錠体、カルペニ錠体、各種のシクロペンタジエニル錠体、アルキル錠体、フェニル錠体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錠体、カルペニ錠体、シクロペンタジエニル錠体、アルキル錠体、フェニル錠体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ 、 $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$ 、 CpCrCl_2 （ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_2)_2$ （ここでCp*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。）、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrC}_1$ 等が例示される。

【0021】クロム化合物は、無機酸化物などの粗体に担持して使用することも出来るが、粗体に担持せずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するが好ましい。すなわち、 α -オレフィンの後述する好ましい低重合反応に従い、特定の接触態様でクロム系触媒を使用するならば、クロム化合物の粗体への担持を行なわくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を粗体に担持せずに使用する場合は、複雑な操作を伴う粗体

への拘束を省略でき、しかも、拘束の使用による純触媒使用量（拘束と触媒成分の合計量）の増大と音う問題をも回避することが出来る。

【0022】クロム系触媒を使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソブロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ビラゾール、ピロジン等が例示される。

【0023】クロム系触媒を使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとI A族、I IA族、I I I B族およびI V B族から選択される金属との反応により得られるアミドである。所らの金属アミドとしては、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジ

$R^1 \cdot A I (OR^2) \cdot H_2O \cdot X_0$

【0026】式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数5の通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なっていてもよく、 X はハロゲン原子を表し、 m は $0 \leq m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n \leq 3$ 、 p は $0 \leq p \leq 3$ 、 q は $0 \leq q \leq 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0027】上記のアルキルアルミニウム化合物として、 $R^1 \cdot A I (OR^2) \cdot H_2O \cdot X_0$ は、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル※

$R^1 \cdot A I A_3 \cdot$ (mは1, $5 \leq m \leq 3$)

$R^1 \cdot A I (OR^2) \cdot A_3$ (mは $0 < m < 3$ 、 $5 \leq m \leq 3$)

$R^1 \cdot A I H_3 \cdot$ (mは $0 < m < 3$ 、好ましくは1, $5 \leq m \leq 3$)

$R^1 \cdot A I H_2 \cdot$ (mは $0 < m < 3$ 、好ましくは1, $5 \leq m \leq 3$)

【0029】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0030】 α -オレフィンの低重合反応は、上記の各触媒成分からなる触媒系を使用して溶媒中で行われる。クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 0.1×10^{-3} ～ 5 g、好ましくは 1×10^{-3} ～ 2 gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1 g当たり、通常0.1 mm

*イソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0024】上記の中、2級のアミンか誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとしては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2-アシルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0025】上記のクロム系触媒において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【化1】

… (1)

※アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルキシカルミン化合物、一般式(5)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^1 、 X および R^2 の意義は前記と同じである。

【0028】

【化2】

… (2)

… (3)

… (4)

… (5)

o 1以上であるが、触媒活性および三量体の選択性の観点から、5 mmol以上とするのがよい。そして、上記は、通常50 molである。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1 g当たり、通常0.001当量以上であり、好ましくは0.005～1.000当量、更に好ましくは0.01～1.00当量の範囲とされる。

【0031】 α -オレフィンとクロム系触媒との接触は、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で行うのが好ましい。所らの接触態様によれば、選択的に三量体反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0032】上記の特定の接触態様は、具体的には、

「アミンは金属アミド」についてアミンを以て表した場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にα-オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中にα-オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(3)クロム化合物を含む溶液中にα-オレフィン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にα-オレフィン、クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物およびα-オレフィンをそれぞれ同時にかつ独立に反応器に導入する方法などによって行なうことが出来る。そして、上記の各溶液は、反応溶媒を使用して調製される。

【0033】なお、上記において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的なα-オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0034】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合にα-オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0035】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で生成するアルキルクロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、α-オレフィン低重合反応には不適当な脱メタル化が惹起され、α-オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0036】α-オレフィンの低重合反応の原料としては、炭素数が2～30の飽和または非飽和のα-オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、ブロビレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン等が挙げられる。特に、原料α-オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0037】α-オレフィンの低重合反応においては、溶媒としては、ブタン、ベンタノン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎮状塩素化炭化

水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0038】特に、溶媒としては、炭素数が4～7の直鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0039】反応温度としては、0～70℃の範囲が好ましい。一方、反応圧力は、常圧ないし250kg/cm²の範囲から選択されるが、通常は、100kg/cm²の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から2時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。

【0040】本発明のα-オレフィン低重合体組成物は、上記の様なα-オレフィンの低重合反応後、原料α-オレフィンを除去することによって得られた反応生成組成物である。そして、4～8の炭素数を有する重合体の含有量が90重量%以上で且つ10以上の炭素数を有する重合体の含有量が10重量%以下である。本発明の好ましいα-オレフィン低重合体組成物においては、1-ヘキセンの含有量が85重量%以上である。

【0041】本発明の更に好ましいα-オレフィン低重合体組成物においては、1-ヘキセンの含有量が90重量%以上である。そして、12以上の炭素数を有する各重合体のそれぞれの含有量は、通常、1～2重量%以下である。従って、本発明のα-オレフィン低重合体組成物は、4～8の炭素数を有する有用な重合体に富み、しかも、分留工程の負荷が小さいため、工業的有利に各種の原料に供することが出来る。

【0042】そして、1-ヘキセンの含有量が85重量%以上、好ましくは90重量%以上の本発明のα-オレフィン低重合体組成物は、有用な樹脂であるL-LDPEの原料モノマーとして好適であり、L-LDPEの物性によっては、そのまま原料モノマーとして使用することも出来る。なお、本発明のα-オレフィン低重合体組成物中に副生ポリマーが含有されている場合は、公知の固液分離装置を適宜使用して除去することが出来る。

【0043】【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0044】実施例1
150℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4リットルのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空空素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を

備えた攪拌機を取り付けた。n-ヘプタン(980ml)、ビロール(1.244mmol)のn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウム(8.000mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管にn-ヘプタンにて溶解したクロム(II)2-エチルヘキサノエート(2.00mg、0.420mmol)を仕込んだ。n-ヘプタンの全重量は1リットルであった。

【0045】先ず、オートクレーブを60℃に加熱し、次いで、60℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が始された。全圧が3.5Kg/cm²となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を3.5Kg/cm²に、温度を60℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを注入して反応を停止した。

【0046】オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濃縮機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去してα-オレフィン低*

*重合体組成物を回収した。なお、本実施例においては、副生ポリマーの形状は顆粒状であり、極めて良好に濃縮操作を行うことが出来た。ガスクロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0047】実施例2

実施例1において、表1に示す反応条件を採用した以外は、実施例1と同様に操作してα-オレフィン低重合体組成物を得た。ガスクロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0048】表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタンを表し、触媒効率の単位は、g-α-オレフィン/1g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g-α-オレフィン/1g-クロム・Hrである。また、触媒成分モル比は、Cr化合物:ビロール:トリエチルアルミニウムのモル比を表す。

【0049】

【表1】

	実施例	
	1	2
溶媒種類(量:L)	IP(1)	IP(1)
反応温度(℃)	60	60
触媒成分モル比	1:3:20	1:3:5
エチレン圧(Kg/cm ²)	35	35
反応時間(Hr)	1.0	1.0
<生成物量(g)>	102.6	57.4
<組成分布(%)>		
C ₄	15.3	2.7
C ₆ 全体	74.2	90.2
C ₆ 中の1-hexen 含量(%)	95.7	99.2
C ₈	3.1	2.5
C ₁₀		
C ₁₀₋₁₂	6.8	4.3
C ₁₂₋₁₆	0	0.1
Wax	0	0
<PE>	0.6	0.4
<触媒効率>	441	287
<触媒活性>	4239	2758

【0050】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、α-オレフィンの低重合反応によって得られた反応生成組成物であって、4~8の炭素数を有する重合体に富み、従つ

て、分留工程の負荷が小さいため、工業的有利に各種の原料に供することが出来るα-オレフィン低重合体組成物が提供され、本発明の工業的価値は顯著である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5
// C 07 B 61/00

識別記号
3 0 0

府内整理番号

F I

技術表示箇所